

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТОРФА И ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

© М. В. Ефанов, В. В. Коньшин, А. А. Сеницын

ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», г. Ханты-Мансийск
E-mail: efanov_1973@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 октября 2018 г.

После доработки 14 октября 2018 г.

Принята к публикации 23 октября 2018 г.

Разработана технология получения торфяных и торфодревесных композиционных материалов без использования синтетических связующих веществ методом взрывного автогидролиза. Найдены оптимальные условия процесса взрывного автогидролиза торфа и торфа в присутствии древесины: давление — 1.62 МПа, температура — 210°C, продолжительность обработки в реакторе взрывного автогидролиза — 10 мин. Получены торфяные и торфодревесные композиционные материалы, которые по прочностным характеристикам (прочность на изгиб до 14.68 МПа) и теплопроводности (коэффициент теплопроводности в среднем 0.044 Вт·м⁻¹·град⁻¹) не уступают традиционным теплоизоляционным материалам и могут быть использованы в качестве строительных материалов.

Ключевые слова: торф, древесина, композиционные материалы из торфа, торфодревесные композиционные материалы, взрывной автогидролиз.

DOI: 10.1134/S0044461819010067

В настоящее время в качестве связующих веществ при производстве древесных композиционных тепло- и звукоизоляционных материалов используют токсичные и дорогостоящие смолы, представляющие опасность для здоровья человека. Одним из способов решения данной проблемы может служить технология изготовления композиционных материалов, исключающая использование токсичных смол. В качестве примера такой технологии может быть использован взрывной автогидролиз (ВАГ). Сущность метода ВАГ заключается в обработке материалов растительного происхождения нагретым водяным паром с последующим резким сбросом давления (декомпрессия) [1].

По экономическим оценкам взрывной автогидролиз является одним из наиболее дешевых и эффек-

тивных методов переработки растительного сырья. Экологическая чистота и принципиальная простота этого метода свидетельствуют о том, что применение ВАГ позволит в значительной мере решить проблему использования отходов растительного происхождения [2]. В литературе отсутствуют данные по превращениям биополимеров торфа в процессе взрывного автогидролиза. Нами впервые разработан способ получения композиционных торфяных и торфодревесных композиционных материалов методом ВАГ [3].

Целью данного исследования явилось установление принципиальной возможности получения плитных композиционных теплоизоляционных материалов из торфа с использованием метода ВАГ.

Основные задачи: изучение влияния условий взрывного автогидролиза (температуры и давления)

на состав и физико-механические свойства торфяных и торфодревесных композиционных материалов и изучение теплофизических свойств полученных композиционных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использован верховой торф месторождения Одинцовское, г. Бийск. Для изготовления плитных материалов использовали методы ВАГ и горячего прессования. Для исследования химических превращений основных компонентов торфа использовали гравиметрический и титриметрический методы анализа, а также метод ИК спектроскопии. Верховой торф подвергали обработке методом взрывного автогидролиза (давление водяного пара 1.42–2.03 МПа при температуре 190–210°C), время выдержки в реакторе ВАГ составляло 10 мин.

Волокнистую массу после взрывного автогидролиза высушивали до влажности не более 5%. Исходный торф и высушенные продукты его обработки после взрывного автогидролиза анализировали на содержание лигнина по Комарову, целлюлозы по Кюршнеру, легкогидролизуемых полисахаридов согласно [4]. Гуминовые кислоты (ГК) определяли по ГОСТ 9517–94 экстракцией щелочным раствором пирофосфата натрия. Данные химического состава продуктов приведены в табл. 1.

Пресс-массы подвергали горячему прессованию. Время выдерживания при заданных температуре и давлении при прессовании устанавливалось из расчета 1 мин на 1 мм толщины плиты. При прессовании не применялось каких-либо дополнительных связующих веществ, кроме образующихся в пресс-массах на основе торфа при баротермической обработке (ВАГ). После прессования при заданных условиях осуществлялось охлаждение пресс-формы до ком-

натной температуры с постепенным понижением давления до нуля.

При прессовании плитных материалов на основе торфа и смеси торфа и опилок древесины сосны (1:1 по массе) использованы следующие параметры: давление — 40 МПа (400 кгс·см⁻²), продолжительность — 5 мин, температура — 120°C. Для полученных плитных материалов определяли плотность, предел прочности на изгиб, водопоглощение и разбухание по ГОСТ 10634–88 и 10635–88. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Изучение теплопроводности образцов плит, изготовленных из торфа и торфа и древесины сосны, полученных методом взрывного автогидролиза, проводили по методике ГОСТ 7076–99 «Материалы строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления» [5].

Согласно ГОСТ 7076–99 эффективная теплопроводность λ материала (соответствует термину «коэффициент теплопроводности», принятому в действующих нормах по строительной теплотехнике) — это отношение толщины испытуемого образца материала δ (м) к его термическому сопротивлению R :

$$\lambda = \delta/R, \quad (1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности материала (Вт·м⁻¹·град⁻¹).

Изучение теплопроводности торфяных плитных композиционных материалов проводили на образцах в сухом и увлажненном состоянии до 15% с шагом по 5%. Испытания осуществляли на образцах, изготовленных в виде прямоугольных параллелепипедов с длиной наибольших (лицевых) граней 150 мм и толщиной, более чем в 5 раз меньшей длины лицевой грани, а именно 10 мм. Число образцов, подлежащих испытаниям, 5, толщина испытуемых образцов от 5 до 25 мм.

Таблица 1

Изменение химического состава торфа в зависимости от условий взрывного автогидролиза

Условия обработки		Состав торфа после обработки методом ВАГ, мас%			
давление, МПа	температура, °C	влажность	лигнин	целлюлоза	легкогидролизуемые полисахариды (ЛГП)
Исходный торф		20.9	23.6	13.1	20.2
1.42	190	11.8	41.2	28.6	13.5
1.62	195	3.9	47.3	25.9	8.9
1.82	200	4.8	51.0	24.0	4.8
2.03	210	12.9	59.8	19.6	2.7

Для испытаний изготовлены образцы размерами 150×150×10 мм, полученные методом ВАГ из верхового торфа и торфа с добавлением древесины сосны (1:1 по массе). Лицевые грани образца, контактирующие с рабочими поверхностями плит, очищали с целью устранения разнотолщинности образцов от плоскости граней. Полученные образцы высушивали до постоянной массы при температуре 100°С. По окончании сушки образцы помещали в герметичную емкость для остывания до комнатной температуры.

Толщину образца δ измеряли в четырех углах на расстоянии 50.0 ± 5.0 мм от вершины угла и посередине каждой стороны штангенциркулем с погрешностью 0.1 мм. За результат измерений принимали среднеарифметическое значение результатов всех измерений. Длину и ширину образца измеряли с погрешностью 0.5 мм. Определение массы образца M проводили с погрешностью $\pm 0.5\%$.

Определение коэффициента теплопроводности и термического сопротивления проводили следующим образом. Подлежащие испытаниям образцы плитных композиционных материалов помещали в прибор ИТС-1 (измеритель теплопроводности и термического сопротивления). В программатор прибора вводилась фактическая толщина образца и желаемое значение теплопроводности. Дальнейшие испытания проводили в автоматическом режиме. Через 50 мин с прибора автоматически снимались показания и рассчитывалась определяемая характеристика — коэффициент теплопроводности λ согласно [6, 7].

Относительное изменение массы образца в процессе его сушки m_T и плотности образца ρ определяли по формулам

$$m_T = (M_1 - M_2)/M_2, \quad (2)$$

$$\rho = \frac{M_1}{V_u}, \quad (3)$$

где M_1, M_2 — масса увлажненного и сухого образца соответственно.

Объем испытуемого образца V_u вычисляли по результатам измерения его длины, ширины и толщины. За результат принимали среднеарифметическое значение коэффициента теплопроводности пяти испытуемых образцов (исследованы образцы № 2–6, табл. 2).

Обсуждение результатов

Как показывают результаты проведенных экспериментов, полученные из торфа методом ВАГ и последующего горячего прессования композиционные материалы не уступают по прочностным характеристикам традиционным тепло- и звукоизоляционным материалам (табл. 2). Наиболее прочные (предел прочности 14.68 МПа) плитные материалы на основе торфа получают в условиях, обеспечивающих полное взаимодействие редуцирующих веществ (РВ) с гуминовыми веществами и лигнином торфа. РВ образуются в результате процессов гидролитической деградации легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП), протекающих при обработке торфа перегретым водя-

Таблица 2

Условия обработки торфа и свойства полученных плитных композиционных торфяных и торфодревесных материалов

Условия обработки, МПа	Свойства полученных плитных материалов			
	плотность, кг·м ⁻³	водопоглощение, %	разбухание по толщине, %	прочность на изгиб, МПа
Исходный торф	1090 ± 20	—	—	6.32
1.42	1210 ± 20	20.12 ± 0.2	32.43 ± 0.2	9.42
1.62	1250 ± 20	15.65 ± 0.2	27.16 ± 0.2	9.96
1.82	1250 ± 20	14.02 ± 0.2	22.09 ± 0.2	9.47
2.03	1300 ± 20	11.74 ± 0.3	15.6 ± 0.3	8.59
1.42*	1150 ± 20	—	—	11.25
1.62*	1150 ± 20	—	—	14.68

* Смесь торфа и опилок древесины сосны (1:1 по массе).

ным паром при повышенном давлении и температуре. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при увеличении давления ВАГ от 1.42 до 2.03 МПа при температуре 190–210°C количество ЛГП в обработанных материалах уменьшается.

При этом РВ растворяются и переходят в водный раствор, что согласуется с литературными данными [2]. Образовавшиеся РВ в дальнейшем реагируют с основными компонентами растительной массы (вероятно, с лигнином и гуминовыми веществами) с образованием веществ типа фенолформальдегидных смол. Таким образом, клеящие вещества (связующие) получают непосредственно в процессе изготовления плитных материалов, что согласуется с литературными данными по взрывному автогидролизу различного растительного сырья [1, 2].

Было также исследовано влияние условий парового взрыва при ВАГ торфа (давление, время выдержки) на содержание гуминовых кислот в полученных продуктах (рис. 1). Характер кривой зависимости изменения содержания ГК в составе торфа от времени выдержки в реакторе ВАГ свидетельствует о том, что с увеличением продолжительности обработки торфа в аппарате взрывного автогидролиза содержание гуминовых кислот уменьшается. Данный факт, очевидно, связан с частичным гидролизом гуминовых кислот и переходом углеводно-пептидных компонентов гуминовой матрицы в раствор.

Выделенные из обработанного перегретым паром торфа гуминовые кислоты исследованы методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах обнаружены интенсивные полосы в области 3500–3200 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям NH₂-групп и OH-групп в карбоксильных группах; полосы в области 2950–2800 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям С–Н-связей в ароматических системах и алкильных радикалах, группы полос в области 1600–1450 см⁻¹ соответствуют колебаниям ароматических колец. Также обнаружены интенсивные полосы в области 1720–1700 см⁻¹, характерные для валентных колебаний связи –С=О в карбоксильных группах, интенсивность которых увеличивается при увеличении времени обработки в реакторе ВАГ.



Рис. 1. Влияние продолжительности выдержки торфа в реакторе ВАГ на выход гуминовых кислот.

Таким образом, в процессе ВАГ торфа происходят химические изменения в структуре гуминовых кислот: процессы деструкции основных компонентов и вторичные окислительно-конденсационные процессы с растворением значительной части гуминовых кислот.

Обработанный методом ВАГ верховой торф способен при горячем прессовании образовывать плитные материалы удовлетворительного качества (табл. 2), вероятно, за счет гуминовых кислот как связующих. Основные характеристики плитных материалов на основе модифицированного верхового торфа в сравнении с композиционными материалами согласно требованиям ГОСТ 10634–88 и 10635–88 представлены в табл. 3.

Таким образом, полученные композиционные материалы по прочностным характеристикам не уступают традиционным теплоизоляционным композиционным материалам и могут быть использованы в качестве строительных материалов.

Корреляционная зависимость коэффициента теплопроводности плитных композиционных материалов на основе торфа от влажности образцов представлена на рис. 2. Изменение коэффициента теплопроводности теплоизоляционных торфяных плит при влажности от 0 до 15% описывается математической зависимостью типа $\lambda = 0.0003W^2 - 0.0008W + 0.038$, где W — относительная влажность материала (%). Точность аппроксимации предложенной

Таблица 3

Эксплуатационные показатели стандартных и полученных композиционных материалов из торфа

Показатель	Норма для плит по ГОСТ 10634–88 и 10635–88	Полученные образцы
Плотность, кг·м ⁻³	500–600	1060–1300
Предел прочности при изгибе, МПа	1.50–2.50	8.59–14.68

Таблица 4

Сравнительная характеристика теплофизических свойств композиционных материалов из торфа

Показатель	Результаты испытаний	ГОСТ 4861–74	СП 23-101–2004
Коэффициент теплопроводности, Вт·м ⁻¹ ·град ⁻¹	0.044	0.052–0.076	0.064

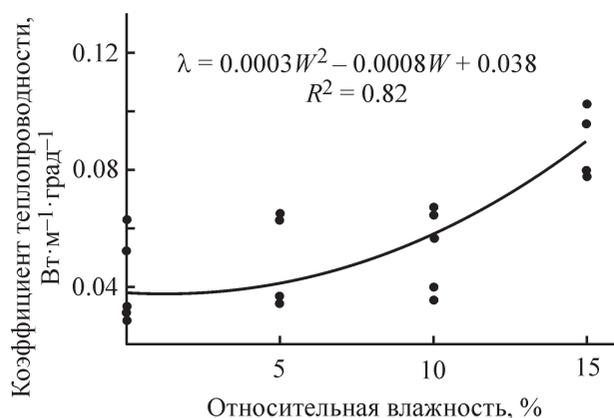


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от относительной влажности образца композиционных материалов на основе торфа.

зависимости достаточно велика (коэффициент корреляции $R^2 = 82\%$) и может использоваться для инженерных расчетов. Установлено, что при увлажнении материала на 15% наблюдается рост значения коэффициента теплопроводности образца в среднем от 0.04 до 0.09 Вт·м⁻¹·град⁻¹.

Сопоставление результатов проведенных испытаний теплофизических свойств полученных торфяных и торфодревесных композиционных материалов с данными из нормативных документов представлено в табл. 4.

По результатам испытаний теплофизических свойств композитов из торфа (табл. 4) коэффициент теплопроводности теплоизоляционных композиционных материалов из торфа в сухом состоянии составил в среднем 0.044 Вт·м⁻¹·град⁻¹, что соответствует требованиям ГОСТ 4861–74 и СП 23-101–2004 [8] и может рассматриваться как вариант эффективного теплоизоляционного материала при проектировании и монтажных работах на объектах капитального строительства.

Выводы

1. Разработана технология получения торфодревесных композиционных материалов без использования синтетических связующих веществ методом взрывного автогидролиза. Найдены оптимальные ус-

ловия процесса взрывного автогидролиза торфа и торфа в присутствии древесины: давление — 1.62 МПа, температура — 210°C, продолжительность обработки в реакторе взрывного автогидролиза — 10 мин.

2. Получены опытные образцы торфодревесных композиционных материалов, которые по прочностным характеристикам (прочность на изгиб до 14.68 МПа) не уступают традиционным теплоизоляционным материалам и могут быть использованы в качестве строительных материалов.

3. Коэффициент теплопроводности теплоизоляционных торфодревесных композиционных материалов в сухом состоянии составляет в среднем 0.044 Вт·м⁻¹·град⁻¹, что соответствует требованиям ГОСТ 4861–74 и СП 23-101–2004. Изменение коэффициента теплопроводности теплоизоляционных торфяных плит при влажности до 15% может быть рассчитано по математической зависимости $\lambda = 0.0003W^2 - 0.0008W + 0.038$, где W — относительная влажность материала (%).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Фонда содействия инновациям по программе «Старт» (договор № 951ГС1/17743).

Список литературы

- [1] Гравитис Я. А. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 3–21.
- [2] Ефремов А. А., Кротова И. В. // Химия раст. сырья. 1999. № 2. С. 19–39.
- [3] Пат. РФ 2637550 (опубл. 2017). Способ получения композиционных материалов.
- [4] Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- [5] ГОСТ 7076–99. Материалы строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления. М.: Изд-во стандартов, 2000. 12 с.
- [6] Павлов М. В., Карпов Д. Ф., Калягин Ю. А., Синицын А. А., Мнушкин Н. В. // Механизация стр-ва. 2013. № 1. С. 34–39.
- [7] Пат. РФ 2530473 (опубл. 2013). Устройство и способ комплексного определения основных теплофизических свойств твердого тела.
- [8] СП 23-101-2004. Проектирование тепловой защиты зданий. М.: ФГУП ЦПП, 2004. 145 с.